

Synthese und Kristallstruktur von Triphenyltelluroniumsulfid

Synthesis and Crystal Structure of Triphenyltelluroniumsulfide

Markus Wieber*, Stefan Lang, Stefan Rohse, Ralph Habersack, Christian Burschka

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1654–1658 (1994); eingegangen am 5. Mai 1994

Triphenyltelluroniumsulfide, Synthesis, NMR Data, Crystal Structure, Secondary Bonding

The synthesis of triphenyltelluroniumsulfide (Ph_3TeS)₄ is described together with a NMR-spectroscopic characterization. The structure of the title compound was determined by single crystal X-ray diffraction. Crystals of triphenyltelluroniumsulfide are triclinic (space group $\text{P}\bar{1}$) with the cell parameters $a = 1178.0(3)$ pm, $b = 1295.8(6)$ pm, $c = 1298.7(4)$ pm, $\alpha = 77.67(3)^\circ$, $\beta = 82.18(2)^\circ$, $\gamma = 66.00(2)^\circ$ ($V = 1766(1) \times 10^6$ pm³) and $Z = 2$. The compound appears to form a step-like structure of two $[\text{Ph}_3\text{TeS}]_2$ units and crystallizes with two molecules of CH_2Cl_2 per unit cell.

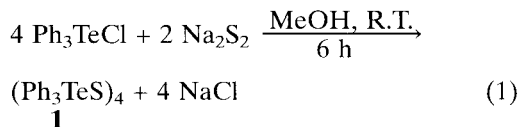
Einleitung

Kristallstrukturanalytische Untersuchungen von Triorganotelluroniumverbindungen haben in den letzten Jahren einige interessante Resultate erbracht. Während in jüngster Zeit Kristallstrukturanalysen von Triorganotelluroniumverbindungen mit schwefelhaltigen, potentiell zweizähligen Liganden wie Dithiocarbamaten [1] und Xanthogenaten [2] durchgeführt wurden, beschäftigten sich frühere Publikationen mit Pseudohalogen-Verbindungen wie $\text{Ph}_3\text{Te}(\text{NCS})$ [3], $\text{Ph}_3\text{Te}(\text{NCO}) \times 0,5 \text{CHCl}_3$ [4], $\text{Ph}_3\text{Te}(\text{NCSe})$ und Ph_3TeN_3 [5, 6].

Hierbei wurden, ebenso wie bei den Triorganotelluroniumhalogeniden [7–9], oligomere Verbindungen beobachtet. Im Fall von $\text{Ph}_3\text{Te}(\text{NCS})$ liegen sogar eine dimere und eine tetramere Form innerhalb einer Elementarzelle vor [3, 6]. Die Tellur–Schwefel- und Tellur–Stickstoff-Abstände sind deutlich länger als Einfachbindungen, liegen jedoch deutlich unter den van der Waals-Abständen, was auch als Bindung zweiter Ordnung („secondary bond“) bezeichnet wurde [10]. In der Vielzahl der untersuchten Triorganotelluroniumverbindungen [11] fehlte bisher das Triphenyltelluroniumsulfid.

Ergebnisse und Diskussion

Triphenyltelluroniumsulfid **1** kann auf zwei Wegen dargestellt werden. Durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen Triphenyltelluroniumchlorid mit Dinatriumdisulfid (Gl. (1)) wird **1** als hellgelber, kristalliner Feststoff erhalten.



Die analoge Umsetzung von Triphenyltelluroniumchlorid mit Dinatriumsulfid liefert nicht das nach zweifacher Substitution von Chlorid zu erwartende Produkt $(\text{Ph}_3\text{Te})_2\text{S}$, sondern in einer Redoxreaktion, bei der neben nicht näher charakterisierten Produkten vor allem Ph_2Te entsteht, ebenfalls **1**.

Durch langsames Eindiffundieren von Petroläther in eine konzentrierte Dichlormethanolösung von **1** bei -5°C können für Diffraktometermessungen geeignete Kristalle erhalten werden.

Tab. I enthält die Kristalldaten und Angaben zur Röntgenstrukturanalyse, Tab. II ausgewählte Bindungsabstände und -winkel. Die Atomkoordinaten sind aus Tab. III ersichtlich*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 401175, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Wieber.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Strukturlösung von **1**.

Kristallabmessungen [mm]	0,3×0,4×0,5
Farbe	hellgelb
Reflexe zur Gitterkonstantenbestimmung	21 $3 < 2\theta < 22$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	$a = 1178,0(3)$ pm $b = 1295,8(6)$ pm $c = 1298,7(4)$ pm $\alpha = 77,67(3)^\circ$ $\beta = 82,18(2)^\circ$ $\gamma = 66,00(2)^\circ$
Zellvolumen [pm ³]	$1766(1)\times 10^6$
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet) [mg/mm ³]	1,54
Meßbereich	$3 < 2\theta < 52$
$h; k; l$	$0-14; -14-15; -15-15$
Zahl der gemessenen Reflexe	7274
Zahl der unabhängigen Reflexe	6914
Zahl der beobachteten Reflexe	6112 [$I_0 > 3\sigma(I_0)$]
Korrektur	empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 18,7\text{ cm}^{-1}$
Zahl der verfeinerten Parameter	388
R	0,034
R_w	0,054

Die Verbindung kristallisiert in einer Stufenstruktur, in der zwei Tellur–Schwefel–Tellur–Schwefel-Vierringe über zwei Tellur–Schwefel-Bindungen miteinander verknüpft sind (Abb. 1). Die Verbindung besitzt im Schnittpunkt der Geraden S1–S1' und Te2–Te2' ein Inversionszentrum. Je zwei Schwefel- und Telluratome ordnen

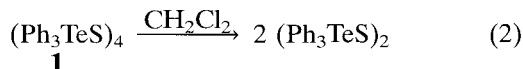
sich so in einem kaum verzerrten Rechteck (die Winkel weichen von 90° nur um etwa 1–2° ab) an, daß je ein Telluratom über einen etwas kürzeren und einen längeren Bindungsabstand von 332/341 pm bzw. 322/336 pm (siehe auch Tab. II) mit zwei Schwefelatomen verknüpft ist. Diese Grundeinheit dimerisiert unter Ausbildung zweier etwa gleich langer (328,4 pm) Tellur–Schwefel-Bindungen zu der Stufenstruktur.

In der Gesamteinheit existieren zwei zweifach und zwei dreifach koordinierte Schwefelatome sowie zwei fünffach und zwei sechsfach koordinierte Telluratome. Die zweifach koordinierten Schwefelatome sind von je zwei Telluratomen im Winkel von etwa 90°, die dreifach koordinierten in einer trigonal-pyramidalen Anordnung von drei Telluratomen umgeben. Die Tellurzentren Te2 und Te2' liegen in nur schwach verzerrter oktaedrischer Umgebung. Die Telluratome Te1 und Te1' haben die Koordinationssphäre einer quadratischen Pyramide. Unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaars liegt auch hier eine ψ -oktaedrische Umgebung vor. Abstände und Winkel innerhalb der Phenylringe entsprechen den erwarteten Werten.

In Lösung ist die Nichtäquivalenz der Telluratome aufgehoben, im ¹²⁵Te-NMR-Spektrum ist lediglich ein Signal zu beobachten. Dies ist durch Bindungsbruch zwischen Te2 und S1' bzw. S1 und Te2' zu erklären und steht in Einklang mit Molmassenbestimmungen in Dichlormethan (Gl. (2)).

Abstand	d [pm]	Abstand	d [pm]	Abstand	d [pm]
Te1–S1	331,95(9)	Te1–S2	322,1(1)	Te2–S1	328,41(9)
Te2–S1	341,3(1)	Te2–S2	336,5(1)	Te1–C19	214,1(4)
Te1–C25	212,0(3)	Te1–C31	212,2(4)	Te2–C01	213,7(3)
Te2–C07	213,7(3)	Te2–C13	213,6(3)		
Winkel	[°]	Winkel	[°]	Winkel	[°]
S1–Te2–S1	86,53(2)	S1–Te2–S2	108,27(3)	S1–Te1–S2	89,59(3)
S1–Te2–S2	87,76(2)	S1–Te1–C19	92,1(1)	S1–Te1–C31	86,3(1)
S1–Te1–C25	174,2(1)	S1–Te2–C01	78,70(9)	S1–Te2–C07	88,05(9)
S1–Te2–C13	173,08(9)	S1–Te2–C13	90,9(1)	S1–Te2–C07	168,6(1)
S2–Te2–C01	172,84(9)	S2–Te2–C07	81,5(1)	S2–Te2–C13	86,96(9)
S2–Te1–C19	171,3(1)	S2–Te1–C25	84,6(1)	S2–Te1–C31	93,6(1)
S1–Te2–C01	91,13(9)	Te1–S2–Te2	91,45(3)	Te1–S1–Te2	91,17(2)
Te1–S1–Te2	107,09(3)	Te2–S1–Te2	93,47(2)	C01–Te2–C13	94,7(1)
C07–Te2–C13	95,6(1)	C19–Te1–C25	93,6(1)	C25–Te1–C31	94,5(1)
C19–Te1–C31	95,0(1)	C01–Te2–C07	91,4(1)		

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **1**.



In der dabei entstehenden Verbindung hat Tellur formal die Oxidationsstufe +5 und Schwefel –2. Diese Oxidation des Te^{+4} bei der Darstellung wird durch die Reduktion des disulfidischen Schwefels (S_2^{2-}) zum sulfidischen Schwefel bewirkt.

Tab. III. Atomkoordinaten von **1** und ihre abgeschätzten Standardabweichungen.

Atom	x	y	z	$B_{\text{eq}} [10^4 \text{ pm}^2]$
Te1	0,21771(2)	0,06977(2)	0,21194(2)	2,955(4)
Te2	0,12523(2)	0,80333(1)	0,07833(1)	2,613(4)
S1	0,96077(7)	0,04360(7)	0,16689(7)	3,37(2)
S2	0,61773(9)	0,16885(8)	0,86892(8)	4,18(2)
C01	–0,0396(3)	0,7771(2)	0,0653(2)	2,84(6)
C07	0,1404(3)	0,7164(2)	0,2386(2)	3,14(7)
C13	0,2473(3)	0,6567(2)	0,0119(3)	3,02(6)
C19	0,1152(3)	0,2406(3)	0,2424(3)	3,35(7)
C25	0,3921(3)	0,0713(3)	0,2340(3)	3,33(7)
C31	0,1956(3)	–0,0115(3)	0,3691(3)	3,28(6)
C02	–0,1529(3)	0,8616(3)	0,0839(3)	4,34(8)
C03	–0,2606(3)	0,8424(3)	0,0842(4)	5,1(1)
C04	–0,2556(3)	0,7403(3)	0,0673(3)	4,09(8)
C05	–0,1424(3)	0,6578(3)	0,0451(4)	4,78(9)
C06	–0,0341(3)	0,6744(3)	0,0451(3)	4,38(9)
C08	0,2537(3)	0,6452(3)	0,2767(3)	4,09(8)
C09	0,2614(4)	0,5853(3)	0,3800(3)	4,9(1)
C10	0,1556(4)	0,6007(3)	0,4437(3)	5,1(1)
C11	0,0422(4)	0,6752(3)	0,4069(3)	5,1(1)
C12	0,0328(3)	0,7326(3)	0,3037(3)	3,94(8)
C14	0,2921(3)	0,6790(3)	–0,0912(3)	3,85(8)
C15	0,3720(4)	0,5864(3)	–0,1399(3)	4,96(9)
C16	0,4042(3)	0,4769(3)	–0,0868(3)	5,10(9)
C17	0,3611(3)	0,4550(3)	0,0141(3)	4,83(9)
C18	0,2796(3)	0,5446(3)	0,0649(3)	3,94(8)
C20	–0,0110(3)	0,2889(3)	0,2277(3)	3,98(8)
C21	–0,0824(4)	0,3995(3)	0,2453(4)	5,4(1)
C22	–0,0248(4)	0,4607(3)	0,2779(4)	5,2(1)
C23	0,0984(4)	0,4126(3)	0,2927(4)	5,5(1)
C24	0,1704(4)	0,3039(3)	0,2758(3)	4,80(9)
C26	0,4589(3)	0,1003(3)	0,1458(3)	3,63(7)
C27	0,5713(3)	0,1089(3)	0,1555(3)	4,34(8)
C28	0,6181(3)	0,0821(3)	0,2530(3)	4,96(9)
C29	0,5518(4)	0,0532(4)	0,3416(3)	6,4(1)
C30	0,4383(3)	0,0469(4)	0,3325(3)	5,8(1)
C32	0,1364(3)	0,0534(3)	0,4487(3)	3,98(8)
C33	0,1318(3)	–0,0034(3)	0,5501(3)	4,57(9)
C34	0,1838(4)	–0,1199(3)	0,5746(3)	4,63(8)
C35	0,2404(4)	–0,1820(3)	0,4958(3)	5,3(1)
C36	0,2472(4)	–0,1290(3)	0,3927(3)	4,42(9)
Cl1	0,4150(2)	0,4065(2)	0,6344(2)	12,25(7)
Cl2	0,3214(3)	0,2642(3)	0,5684(3)	20,8(1)
C1	0,4068(8)	0,2730(7)	0,6562(7)	11,4(3)

Anisotrop verfeinerte Atome sind in Form der isotropen B_{eq} -Parameter angegeben ($B_{\text{eq}} = 4/3 \cdot [a^2 \cdot B(1,1) + b^2 \cdot B(2,2) + c^2 \cdot B(3,3) + ab(\cos \gamma) \cdot B(1,2) + ac(\cos \beta) \cdot B(1,3) + bc(\cos \alpha) \cdot B(2,3)]$).

Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen wurden unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre in nach Standardmethoden gereinigten und getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Elementaranalysen für Kohlenstoff und Wasserstoff wurden verbrennungsanalytisch, für Tellur mittels AAS (Perkin-Elmer AAS-Spektrometer 1100) und für Schwefel nach der Methode von Schöniger [12] durchgeführt. Die Molmassenbestimmung wurde osmotrisch (Knauer Vapour Pressure Osmometer) in Dichlormethan durchgeführt. Der Schmelzpunkt wurde mittels DTA (DuPont Thermal Analyzer 9000) gemessen. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem Jeol-PMX 60 (^1H) sowie einem Multikerngerät Jeol-FX 90 Q (^{13}C , ^{125}Te). Chemische Verschiebungen sind in der δ -Skala angegeben.

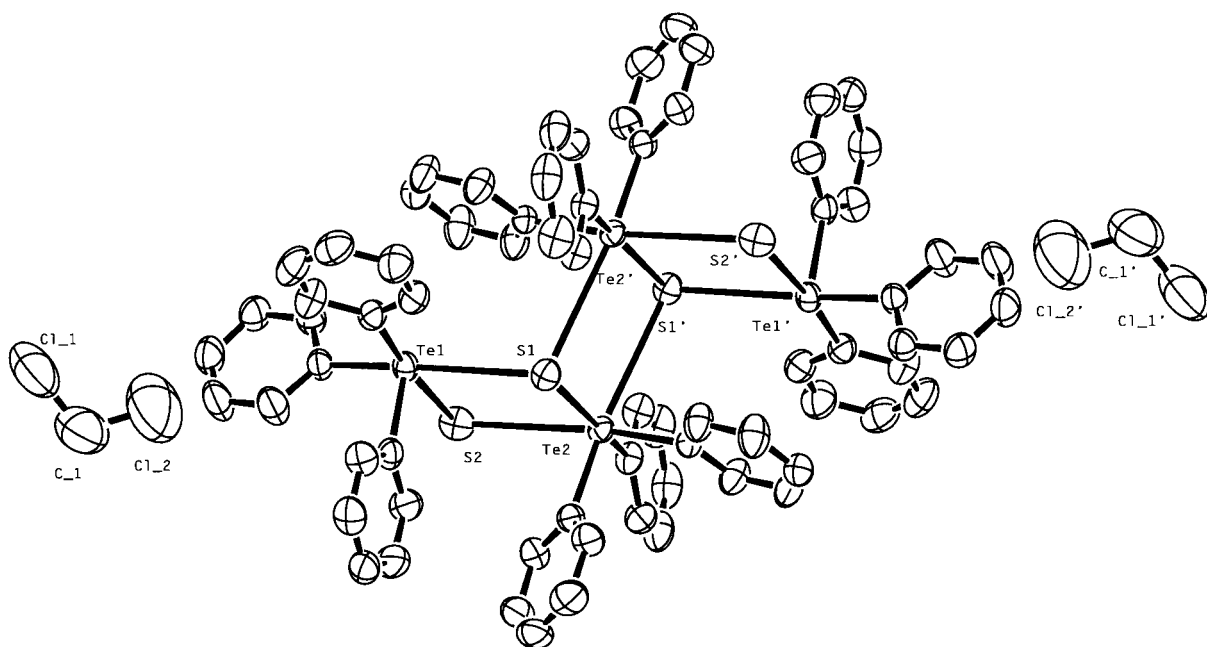
Nach Literaturvorschriften wurden synthetisiert: Ph_3TeCl [13]; Na_2S , Na_2S_2 [14].

Triphenyltelluroniumsulfid **1**

Darstellungsmethode a: 1,97 g (5,00 mmol) Ph_3TeCl und 275 mg (2,5 mmol) Na_2S_2 werden in 30 ml Methanol 6 h bei R.T. gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird der verbleibende Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, Ungelöstes abgetrennt und das Produkt nach Einengen mit Petrolether (30/50) ausgefällt. Nach Abfritten wird ein hellgelber, kristalliner Feststoff erhalten (1,4 g; 72%), der in Dichlormethan sowie CHCl_3 gut, in Methanol und CH_3CN mäßig sowie in Diethylether und Petrolether praktisch unlöslich ist.

Darstellungsmethode b: 1,97 g (5,00 mmol) Ph_3TeCl werden in 20 ml Methanol gelöst und mit 500 mg (64,1 mmol) Na_2S 8 h bei R.T. gerührt. Die hellgelbe Lösung wird im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und der verbliebene Rückstand in 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Nach Abtrennung von Ungelöstem und Einengen der Lösung wird das Produkt durch Zugabe von 10 ml Petrolether ausgefällt. Es wird ein hellgelber Feststoff erhalten (Ausbeute: 600 mg; 30%). DTA: 85 °C (endotherm) (Fp.); Molmasse (CH_2Cl_2); ber.: für $(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{STe})_2$: 781,9; gef.: 720; ^1H -NMR (CDCl_3/TMS , 60 MHz): $\delta = 5,21 \text{ ppm}$ (CH_2Cl_2), 7,10–7,95 (C_6H_5); ^{125}Te -NMR (CDCl_3 , 28,25 MHz): $\delta = 748 \text{ ppm}$.

Elementaranalysen: $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{STe} \times 0,25 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (412,2)
Ber. C 53,18 H 3,79 S 7,78 Te 30,95%,
Gef. C 54,13 H 3,75 S 7,40 Te 30,02%.

Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{Ph}_3\text{TeS})_4 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Kristallstrukturbestimmung von 2

Im Bereich von $3^\circ < 2\theta < 52^\circ$ wurde bei *ca.* 296 K eine Hälfte der Reflexionssphäre vermessen ($h = 0-14$, $k = -14-15$, $l = -15-15$, Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 70.93 \text{ pm}$, 4° take off, ω/θ -Abtastung, $\Delta\omega = 0.8^\circ$, Kollimatordurchmesser 0.8 mm). ψ -Abtastungen von acht Reflexen dienten als Grundlage für eine empirische Absorptionskorrektur, wobei der Korrekturfaktor zwischen 0,849 und 1,0 variierte. Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden (SHELXS-86 [15]). Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen (C–H-Abstand 95 pm), gekoppelt an die zugehörigen C-Atome, bei den Strukturfaktorrechnungen berücksichtigt. Least-squares-Zyklen zur Verfeinerung des Strukturmodells (minimiert wurde $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, Gewichte $w = 4F_o^2/[\sigma(I_o) + (0.06 \times F_o^2)^2]$, Programmpaket Enraf-Nonius-SDP [16]) mit 388 Para-

metern (73 Atome) und 6112 Reflexen führten zu einem R -(R_w -)Wert von 0,034 (0,054). Die 2(5) prominentesten Maxima (Minima) einer abschließenden Differenzfouriersynthese lagen zwischen 0.9 (-1.7) und 0.6 (-1.1) $\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$ in der nahen Umgebung der Telluratome und sind vermutlich auf eine unzureichende Absorptionskorrektur zurückzuführen. Die Atomkoordinaten sind aus Tab. III ersichtlich. Auf Grund der großen, aber stark unterschiedlichen Temperaturfaktoren, die für die Atome des Dichlormethans erhalten wurden, erscheinen die Bindungsabstände darin unterschiedlich stark verkürzt. Für die Rechnungen wurden analytisch approximierte Atomformfaktoren für ungeladene Atome unter Berücksichtigung anomaler Dispersion verwendet [17].

Dank

Der Deutschen Forschungsgesellschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung.

- [1] J. E. Drake, M. L. Y. Wong, *J. Organomet. Chem.* **377**, 43 (1989).
- [2] A. K. Singh, J. K. Basumatary, T. P. Singh, B. Padmanabhan, *J. Organomet. Chem.* **424**, 33 (1992).
- [3] J.-S. Lee, D. D. Titus, R. F. Ziolo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 501.
- [4] D. D. Titus, J.-S. Lee, R. F. Ziolo, *J. Organomet. Chem.* **120**, 381 (1976).
- [5] R. F. Ziolo, D. D. Titus, *J. Appl. Cryst.* **9**, 506 (1976).
- [6] R. F. Ziolo, D. D. Titus, *Proc. 3rd Int. Symp. Org. Selenium Tellurium Comp.*, University Aston Birmingham, UK (Hrsg.: B. Frank, W. R. Mc Whinnie, R. William) **1981**, 319.
- [7] R. F. Ziolo, M. Extine, *Inorg. Chem.* **19**, 2964 (1980).
- [8] R. K. Chadha, J. E. Drake, M. A. Khan, G. Singh, *J. Organomet. Chem.* **260**, 73 (1984).
- [9] R. K. Chadha, J. E. Drake, *J. Organomet. Chem.* **299**, 331 (1984).
- [10] N. W. Alcock, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **15**, 1 (1972).
- [11] K. J. Irgolic, *The Organic Chemistry of Tellurium* (Gordon and Breach, New York, 1974), 1. Aufl., S. 199.
- [12] W. Schöniger, *Z. Analyt. Chem.* **181**, 28 (1961).
- [13] W. H. H. Günther, J. Nepywoda, J. Y. C. Chu, *J. Organomet. Chem.* **74**, 79 (1974).
- [14] F. Feher, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie* (Brauer), 3. Aufl. 1975, Bd. **1**, S. 372 und 374.
- [15] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A 46**, 467 (1990).
- [16] B. A. Frenz in *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft 1978, S. 64–71.
- [17] D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables for X-Ray Crystallography* (The Kynoch Press, Birmingham, England 1974), Vol. **IV**, Table 2.2B; D. T. Cromer, *International Tables for X-Ray Crystallography* (The Kynoch Press, Birmingham, England 1974), Vol. **IV**, Table 2.3.1.